Ueber die
Einwirkung von Thionylchlorid
auf die
Homologen des Benzylamin.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Ernst Linow
aus Rostock.

Rostock.
Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.
1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0220

Einleitung.

A. Michaelis[1]) stellte im Jahre 1879 die bemerkenswerthe Thatsache fest, dass sich in den Hydrazinen die beiden Wasserstoffatome der NH_2-Gruppe fast ebenso leicht wie durch den Rest der Aldehyde und Ketone durch das zweiwerthige Radikal „Thionyl SO“ ersetzen lassen.

Er liess zu diesem Zweck Thionylchlorid auf Phenylhydrazin einwirken und erhielt so glatt das Thionylphenylhydrazon $C_6H_5—NH—N = SO$. Eine ähnliche Reaction erfolgte, wenn auch weniger leicht, bei Anwendung von Schwefeldioxyd.

Der chemische Vorgang wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$$3\,C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + SOCl_2 = 2C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot HCl + C_6H_5 \cdot NH \cdot N = SO.$$

oder: $C_6H_5NH \cdot NH_2 + SO_2 = C_6H_5NHN_2 \cdot SO + H_2O$.

Die erste dieser Reaktionen ging bei allen übrigen Hydrazinen ebenfalls vor sich und brachte daher Michaelis zu der Ansicht, dass das Radikal „Thionyl SO“ als das Anhydrid eines Aldehydrestes zu betrachten sei.

Bei den Aldehyden tritt der mit Sauerstoff verbundene Rest in das Hydrazin ein; bei der schwefligen Säure müsste es der Rest „H—SO—OH“ sein.
‖

[1]) Berl. Ber. 22. 2228.

Dieser verhält sich jedoch zu dem Thionylrest „SO“ genau so, wie sich die hypothetische schweflige Säure „H—SO_2—OH“ zu dem Anhydrid derselben, dem SO_2, verhält. Die genannten Untersuchungen dehnte Michaelis in Gemeinschaft mit J. Ruhl[1]) auf eine grössere Anzahl von primären und sekundären Hydrazinen aus, denen bald das Studium der Einwirkung von Thionylchlorid auf Amine folgte. Naturgemäss wurde der Versuch Böttinger's[2]), die Einwirkung von Thionylchlorid auf Anilin, wieder aufgenommen und diesmal von A. Michaelis und Herz[3]) näher studirt; dieselben gelangten so zu dem Thionylanilin, indem Anilin, in Benzol gelöst, unter Zusatz der berechneten Menge Thionylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht wurde, bis das anfangs ausgeschiedene salzsaure Salz wieder gelöst war. Das gebildete Thionylanilin liess sich durch Destillation, nachdem zuvor alles Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt war, leicht reinigen.

Michaelis und Godchaux[4]) untersuchten die Einwirkung des Thionylchlorids auf aromatische Amine und kamen dabei zu dem Resultat, dass Thionylchlorid auf sekundäre Amine nur bei Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirkt.

Aus diesen und früheren Untersuchungen, die A. Michaelis[5]) mit einer Reihe seiner Schüler angestellt hatte, ergab sich die Thatsache, dass sich das Thionyl ausser mit Chlor, Brom und Cyan leicht verbinden lässt:

I. mit zwei Oxalkylen zu Estern,

---

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1891.
[2]) Berl. Ber. XI. 1407.
[3]) Berl. Ber. 23. 3480; 24. 745.
[4]) Berl. Ber. 23. 553.
[5]) Annal. Chem. u. Pharm. 274. 195.

II. mit zwei einatomigen Kohlenwasserstoffradikalen zu Sulfoxyden,

III. mit Stickstoff, bezw. mit dem Hydrazinradikal „R · NH—N=“ oder dem Aminradikal „R · N“ zu den Thionylhydrazonen oder Thionylaminen.

Weitere Versuche mit Thionylchlorid folgten bald. Hümme[1]) untersuchte die Einwirkung desselben auf substituirte Aniline, d. h. auf Derivate der aromatischen Amine, in denen Wasserstoff durch Chlor, Brom, Jod, Fluor oder die Nitrogruppe ersetzt war. Es wirkt hier das Thionylchlorid ebenso leicht ein, wie auf die nicht substituirten Amine; die erhaltenen Thionylamine waren schön krystallisirende Verbindungen und auch theilweise, sofern nicht NO_2 eingetreten war, von aromatischem Geruch.

Junghans[2]) setzte die Untersuchungen der Reaktionsfähigkeit des Thionylchlorid mit Xylidin, Cumidin, Mesidin und Phenitidin fort und erhielt glatt, gleichviel, ob er salzsaures Salz oder reines Amin verwendete, Thionylverbindungen, die ölige, destillirbare Flüssigkeiten darstellten.

Aus Naphtylamin, Phenylendiamin und Homologen erhielt Buntrock[3]) mit Thionylchlorid ebenfalls schön krystallisirte Thionylamine, die von Alkali schnell zersetzt wurden, an der Luft jedoch ziemlich beständig waren.

Mit Amidophenol und Thionylchlorid resultirte keine Thionylverbindung, wie Haegele[4]) constatirte, sondern es ergab sich ein amorpher, rothbrauner Niederschlag, der sich in konzentrirter H_2SO_4 mit

[1]) Berl. Ber. 24. 754.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1892.
[4]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

blauer, in Anilin mit rother Farbe löste. Die Amidophenolester bildeten dagegen leicht Thionylamine.

In neuerer Zeit untersuchte Siebert[1]) die Einwirkung des Thionylchlorids auf Säureamide, wobei er anstatt der erwarteten Thionylverbindungen die Nitrile erhielt. Auch auf m-Amidobenzoësäure dehnte derselbe seine Versuche aus. Er erhielt jedoch keine reine Thionylverbindung, sondern nur ein Gemenge, das im Wesentlichen aus dem Anhydrid der Amidobenzoësäure nebst Spuren einer Thionylverbindung bestand. Es wirkte hier also das Thionylchlorid nur wasserentziehend. Dass keine Thionylverbindung entstand, wurde auf den sauren Charakter der Amidosäure zurückgeführt, da Siebert, nachdem er den Aethylester der m-Amidobenzoesäure dargestellt hatte, glatt nach dem für die Thionylamine üblichen Verfahren den Thionyl-m-amidobenzoësäureäthylester

$$C_6H_4\begin{cases} N = SO \\ COO \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

erhielt, der ein leichtflüssiges Oel darstellt, welches bei 195° unter 105 mm Druck siedet und einen aromatisch stechenden Geruch besitzt, während der Methylester eine krystallinische Verbindung von sehr niedrigem Schmelzpunkt bildet.

Schoenenberg[2]) stellte Condensationsprodukte von aromatischen Thionylaminen mit primären, secundären und tertiären Aminen dar und gelangte dabei theilweise zu schönen Farbstoffen.

Storbeck[3]) studirte hauptsächlich die Einwirkung des Thionylchlorids auf Amine der aliphatischen Reihe, aus denen er ebenfalls leicht die Thionylamine erhielt. Er untersuchte ferner die Einwirkung von Thionylchlorid auf das Benzylamin

[1]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[2]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

oder Phenylmethylamin, gelangte dabei jedoch nicht zu einem Thionylbenzylamin, sondern erhielt Benzaldehyd neben einem schwefelhaltigen Körper, der, wie unten näher ausgeführt wird, durch Wasser in polythionsaures Salz und Schwefel übergeht.

Nachdem so nachgewiesen war, dass primäre Amine der verschiedensten Art Thionylverbindungen bilden, stellte A. Michaelis den Satz auf:

> „Die primären Amine der aliphatischen und aromatischen Reihe sind dadurch charakterisirt, dass sich in ihnen die beiden an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome leicht durch Thionyl ersetzen lassen. Die Thionylamine haben darnach eine ähnliche Bedeutung für die primären Amine, wie die Nitrosoverbindungen für die secundären.“ [1])

Bezüglich der allgemeinen Eigenschaften dieser neuen Reihe organischer Schwefelverbindungen ist Folgendes zu bemerken: Die Thionylamine sind dadurch characterisirt, dass sie sich mit Wasser resp. an feuchter Luft mehr oder weniger leicht zersetzen unter gleichzeitiger Bildung von Schwefeldioxyd und Base, die sich zu einer Thionaminsäure vereinigen. In gleicher Weise geht diese Veränderung vor sich, wenn man die Thionylverbindungen der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren aussetzt, nur mit dem Unterschied jedoch, dass sich gleichzeitig eine starke Entwickelung von schwefliger Säure bemerkbar macht.

Beim Behandeln mit Alkalien geht ebenfalls eine gleiche Zersetzung in Schwefeldioxyd und Amin vor sich. Die schweflige Säure wird jedoch gleich vom Alkali gebunden. In Folge dieses Verhaltens kann der Schwefel in diesen Verbindungen leicht in der

---

[1]) Michaelis, Annal. d. Chem. 274. 179.

Weise bestimmt werden, dass man eine gewogene Menge des Thionylamins mit konzentrirter Natronlauge in einem Schüttelcylinder bis zur Zersetzung des ersteren schüttelt und das gebildete schwefligsaure Natron durch Behandeln mit Brom zu schwefelsaurem Natron oxydirt, in dem die Schwefelsäure mit Chlorbaryum in gewöhnlicher Weise bestimmt werden kann. Diese Methode der Schwefelbestimmung lieferte ebenso genaue Resultate, wie die Bestimmung des Schwefels mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr, das auf 180 ° circa längere Zeit erhitzt wurde.

Auf Anregung von Seiten des Herrn Professor Dr. Michaelis setzte ich die Untersuchungen von Storbeck, die Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylamin, fort und dehnte diese auch auf die Homologen desselben aus, um zu entscheiden, ob auch aus diesen Aldehyde entstehen, oder ob dieselben in normaler Weise Thionylamin bilden. Die erhaltenen Resultate werde ich im Nachfolgenden wiedergeben.

Die von mir zur Anwendung gebrachten Amine wurden von mir selbst, theils aus den betreffenden Nitrilen, theils aus den Hydrazonen nach der Methode von Ladenburg mittelst Natrium und absolutem Alkohol dargestellt.

Schon vor Ladenburg hatte Wischnegradsky in Petersburg[1]) diese Methode, die später von Ladenburg vielfach angewendet und daher auch nach letzterem benannt worden ist, angewandt, indem er nach derselben Aethylpyridin in die Hexahydroverbinduug überführte.

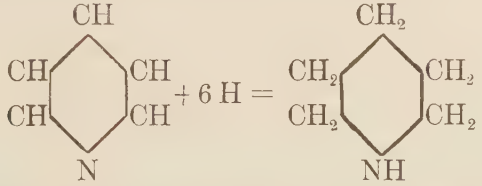
Von verschiedenen Basen hat Wischnegradsky gerade das Aethylpyridin, welches eins der wesent-

[1]) Journal der russ. chem. Ges. 11. 184.

lichen Spaltungsprodukte des Cinchonins ist, untersucht. Als Reduktionsmittel dienten ihm bereits Natrium und Alkohol. Das Reaktionsprodukt hatte einen eigenthümlichen scharfen Geruch und war schwer von Aethylpyridin zu trennen, weshalb er es mit Jodäthyl behandelte, die entstandene krystallinische Verbindung durch Alkali zersetzte und abdestillirte. Im Destillat fand sich eine bei 175° siedende Base, die sich als ein äthylirtes Hexahydroäthylpyridin $C_5H_9(C_2H_5)N-C_2H_5$ erwies[1]).

Die Anwendung dieses Reduktionsverfahrens dürfte bis jetzt noch nicht auf die Hydrazone ausgedehnt worden sein, und scheint es mir daher nicht ganz unwichtig zu sein, an dieser Stelle etwas näher anf die Litteratur, die über diese Reduktionsmethode seit letzter Zeit bereits veröffentlicht ist, einzugehen.

Nachdem es Ladenburg[2]) gelungen war, Piperidin aus Pyridin



darzustellen, indem er Pyridin mit metallischem Natrium in heissem, absolutem Alkohol reduzirte, welches sich durchaus als identisch mit dem aus Pfeffer dargestellten Piperidin erwies, dehnte er auch bald diese Reduktionsmethode auf Nitrile aus, um dadurch zu alkylsubstituirten Basen zu gelangen. Veranlassung war dazu, synthetisch aus dem Pentamethylendiamin $CH_2(NH_2)\,(CH_2)_3 \cdot CH_2(NH_2)$ das Piperidin darzustellen; es handelte sich dabei in erster Linie darum, ersteres in grösseren Mengen

[1]) Berl. Ber. 13. 2401.
[2]) Berl. Ber. 16. 388.

darzustellen, welches bisher stets die grössten Schwierigkeiten bereitet hatte. Zu diesem Zweck stellte er aus dem Trimethylendibromid $CH_2Br-CH_2-CH_2Br$ durch Einwirkung von Cyankali das Dicyanid $CH_2(CN)-CH_2-CH_2(CN)$ dar und aus diesem vermittelst der von ihm weiter angewandten Reduktionsmethode mittelst Natrium in absolutem Alkohol das Pentamethylendiamin

$$NH_2 \cdot CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2,$$

aus dessen salzsaurem Salz er durch Erhitzen das Piperidin darstellte:

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl \\ CH_2 \qquad\qquad\qquad = NH_4Cl + \\ CH_2-CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2 \qquad\quad NH \cdot HCl. \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$$

Somit war eine einfache Methode gefunden, die es ermöglichte, neben guter Ausbeute leicht zu den Aminen zu gelangen.

Schon vor Ladenburg hat Mendius[1]) im Jahre 1861 dargethan, dass primäre Aminbasen aus den Nitrilen leicht durch Aufnahme von vier Atomen Wasserstoff entstehen können, und es gelang ihm, unter Anwendung von Zink und Salzsäure, Blausäure in Methylamin[2]), Cyanmethyl in Aethylamin[3]) überzuführen. Die Ausbeute liess jedoch immer sehr zu wünschen übrig und versagte fast ganz, als es versucht wurde, diese Reduktionsmethode auf die Nitrile der aromatischen Reihe auszudehnen.

Die Methode von Ladenburg wurde bald auch von anderen Forschern angewandt. So dehnten

---

[1]) Annal. f. Chem. u. Pharm. 121, 129 u. f.
[2]) Annal. f. Chem. u. Pharm. 121, 139.
[3]) Annal. f. Chem. u. Pharm. 121, 142.

O. Fischer[1]) und einige seiner Schüler dieselbe auf die aus aromatischen Aldehyden und Basen entstandenen Kondensationsprodukte aus. Es wurde z. B. leicht Benzyliden-Anilin in das Benzylphenylamin übergeführt.

$$C_6H_5 \cdot N = CH \cdot C_6H_5 + 2\,C_2H_5 \cdot OH + 2\,Na = 2\,C_2H_5 \cdot ONa + C_6H_5{-}NH{-}CH_2{-}C_6H_5.$$

Ueberhaupt lässt sich diese Methode da anwenden, wo andere Reduktionsmethoden versagen, weil die zu reduzirenden Körper in saurer oder alkalischer Lösung wieder in ihre Componenten zerfallen würden.

Zaunschirm[2]) z. B. reduzirte nach Ladenburg's Methode Hydrobenzamid und erhielt Benzylamin und Dibenzylamin:

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}CH = N \\ \qquad\qquad\quad \rangle CH{-}C_6H_5 + 6\,H = C_6H_5{-}CH_2{-}NH_2 \\ C_6H_5{-}CH = N \end{matrix}$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ \qquad\quad \rangle NH. \\ C_6H_6{-}CH_2 \end{matrix}$$

Steinhart[3]) gewann auf demselbeu Wege aus Anishydramid Anisylamin und Dianisylamin:

$$C_6H_4\begin{matrix} \langle O \cdot CH_3 \\ \langle CH = N \end{matrix} \rangle CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 + 6\,H =$$

$$C_6H_4\begin{matrix} \langle CH = N \\ \langle O \cdot CH_3 \end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix} \langle O{-}CH_3 \\ \langle CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_4\langle O \cdot CH_3 \\ \qquad\quad \langle CH_2 \\ C_6H_4\langle CH_2 \\ \qquad\quad \langle O \cdot CH_3 \end{matrix} \rangle NH.$$

---

[1]) Berl. Ber. 19. 748.
[2]) Inaug.-Diss. Erlangen 1887, pag. 9.
[3]) Inaug.-Diss. Erlangen 1887, pag. 7.

Uebel[1]) stellte aus dem Hydrocuminamid durch Reduktion Isopropylbenzylamin und Diisopropylbenzylamin dar:

$$C_3H_7—C_6H_4—CH\begin{matrix}N = CH—C_6H_4—C_3H_7\\N = CH—C_6H_4—C_3H_7\end{matrix} + 6\,H =$$

$$C_3H_7C_6H_4—CH_2 \cdot NH_2 + NH\begin{matrix}CH_2—C_6H_4—C_3H_7\\CH_2—C_6H_4—C_3H_7\end{matrix}$$

Im Laufe der Arbeiten stellte sich jedoch heraus, dass metallisches Natrium häufig zu energisch wirkte, weshalb in Folge dessen für die Zukunft 3%iges Natriumamalgam verwendet wurde[2]).

Ausserdem ist diese Methode noch von Tafel[3]), Knorr und Klotz[4]) für Eliminirung von Sauerstoff angewendet worden.

Im experimentellen Theil werde ich bei Beschreibung der Darstellung der Amine der angewandten Methoden, namentlich der Ladenburg's, bei Anwendung von Hydrazonen als zu hydrirende Körper, die in Amin und Anilin dabei gespalten werden, besonders Rechnung tragen.

---

[1]) Inaug.-Diss. Erlangen 1887, pag. 28.

[2]) Uebel, Diss., pag. 7. Steinhart, Diss., pag 7. Zaunschirm. Diss., pag. 11.

[3]) Berl. Ber. 20. 250.

[4]) Berl. Ber. 19. 3299.

Experimenteller Theil.

A. Michaelis und Storbeck[1]) haben gezeigt, dass das Benzylamin, welches den Uebergang von den aliphatischen Aminen zu den aromatischen vermittelt, sich gegenüber dem Thionylchlorid ganz anders verhält, wie alle bis jetzt untersuchten Amine. Es entsteht dabei nicht ein Thionylbenzylamin, sondern es bildet sich Benzaldehyd neben einer nicht isolirten schwefelhaltigen Verbindung nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + SOCl_2 = 2\,C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2HCl + C_6H_5 \cdot COH + NHS.$$

Dementsprechend wurde durch Einwirkung von Thionylanilin auf Benzylamin Benzylidenanilin gebildet und nebenbei ein schwefelhaltiger organischer Körper erhalten. Die Reaktion könnte hier analog wie vorher angegeben, verlaufen:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + C_6H_5 \cdot N : SO = C_6H_5 \cdot COH + C_6H_5 \cdot NH_2 + NHS;$$

da sich aber Benzaldehyd und Anilin sofort zu Benzylidenanilin umsetzen, so verlief die Reaktion wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5{-}CH_2{-}NH_2 + C_6H_5{-}N : SO = C_6H_5{-}CH = N{-}C_6H_5 + NH_3SO.$$

---

[1]) Annal. f. Chem. 274. 197.

A. Michaelis und G. Schroeter[1]) nahmen diese Untersuchung nochmals auf und es gelang ihnen, den Verlauf der Reaktion genau festzustellen. Sie zeigten, dass die neben Benzylidenanilin entstehende schwefelhaltige Verbindung beim Auflösen in Wasser wenig thioschwefelsaures und viel trithionsaures Ammonium bildet. Die wässrige Lösung entfärbte nur in geringem Grade Sodlösung und gab beim Verdunsten im Exsikkator reichlich Krystalle, die sich als reines trithionsaures Ammonium $(NH_4)_2S_3O_6$ erwiesen. Die Mengenverhältnisse ergaben sich so, dass etwa $^7/_{10}$ trithionsaures und $^3/_{10}$ thioschwefelsaures Ammonium gebildet war.

Um sich von der Bildung dieser Körper Rechenschaft geben zu können, muss man annehmen, dass statt der genannten polythionsauren Salze ursprünglich wasserärmere Verbindungen, also Amide bezw. Ammoniumsalze von Amidosäuren, vorhanden waren, die erst durch Wasseraufnahme in die gefundenen Salze übergingen, und zwar statt $N_2H_8S_2O_3$ die Verbindung:

$$SO_2\begin{cases}SNH_4\\NH_2\end{cases}$$

und statt $N_2H_8S_3O_6$ die Verbindung:

$$S\begin{cases}SO_2\cdot ONH_4\\SO_2\cdot NH_2\end{cases}.$$

In diesen Fällen wird die Umsetzung unter Bildung von

$$SO_2\begin{cases}SNH_4\\NH_2\end{cases}$$

durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,C_6H_5{-}CH_2{-}NH_2 + 2\,C_6H_5{-}N:SO = 2\,C_6H_5N:CH{-}C_6H_5 + SO_2\begin{cases}SNH_4\\NH_2\end{cases},$$

[1]) Berl. Ber. 26. 2136.

während bei der Bildung von dem Amid der Trithionsäure auch Ammoniak neben Schwefel entstehen muss.

$$5\,C_6H_5CH_2{-}NH_2 + 5\,C_6H_5{-}N:SO =$$
$$5\,C_6H_5{-}CH:N\cdot C_6H_5 + 3\,NH_3 + S_2 + S\begin{cases} SO_2\cdot NH_2 \\ SO_2\ ONH_4. \end{cases}$$

Es lag noch die Möglichkeit vor, dass etwa durch Einwirkung von Thionylchlorid auf salzsaures Benzylamin ein Thionylbenzylamin entstehe. Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. Michaelis, habe ich Versuche in dieser Richtung angestellt, bin jedoch auch so nicht zu irgend einem greifbaren Resultat gelangt. Ich erhielt ebenfalls nur Benzaldehyd in grösseren Mengen, sowie einen nicht näher definirbaren schwefelhaltigen krystallinischen Körper. Nachstehend werde ich das Verfahren des eingeschlagenen Weges näher angeben.

Ich liess auf salzsaures Benzylamin das $1^1/_2$fache der berechneten Menge Thionylchlorid in wasserfreiem Benzol einwirken. Da die Reaktion in der Kälte nicht vor sich ging, so erhitzte ich circa 12 Stunden hindurch am Rückflusskühler, bis der Inhalt des Kolbens klar geworden, die Salzsäuregasentwickelung aufgehört hatte und das salzsaure Benzylamin fast gänzlich verschwunden war. Dann wurde nach dem völligen Erkalten vom ausgeschiedenen, unveränderten salzsauren Benzylamin abfiltrirt und das Benzol, unter zu Hülfenahme des Wasserbades, abdestillirt. Der gebliebene braune Rückstand wurde mit bis 50° siedendem Petroläther ausgeschüttelt und abermals filtrirt. Der Petroläther, der vollkommen abdestillirt wurde, hatte bereits grössere Mengen Benzaldehyd gelöst. Beim Verdunsten des Aethers schied sich ein krystallinischer gelber Körper aus, der bei näherer

Untersuchung als Schwefel erkannt wurde. Der aus dem Petroläther gebliebene Rückstand wurde mit Aether behandelt, vom nicht gelösten Schwefel durch Filtriren befreit und dann freiwillig verdunsten lassen. Ich erhielt eine etwas ölige mit kleinen Krystallen versetzte Flüssigkeit, die abermals mit Petroläther aufgenommen wurde.

Aus demselben erhielt ich Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 88 ° lag, während gebildeter Benzaldehyd in Lösung blieb. Eine Analyse von dem krystallinischen Körper auszuführen, war bei der geringen verfügbaren Quantität (circa 0,03 Gramm) nicht möglich. Qualitativ wurde Schwefel nachgewiesen, so dass die Vermuthung nahe liegt, dass sich ausser anderen Zersetzungsprodukten ein Thiobenzaldehyd ($C_6H_5 \cdot CSH$) gebildet haben könnte. Der Schmelzpunkt des letzteren liegt bei 85 ° C.

Um das Verhalten der Homologen des Benzylamin, speciell hinsichtlich der Bildung von Aldehyden und Ketonen, näher zu verfolgen, liess ich auf weitere Anregung meines hochverehrten Lehrers hin Thionylchlorid auf diese Verbindungen einwirken und untersuchte auch einige neue Derivate der von mir dargestellten Amine.

Para- und Ortho-Tolubenzylamine.

$C_6H_4\begin{matrix}CH_3 & 1\\ CH_2—NH_2 & 4\end{matrix}$; $C_6H_4\begin{matrix}CH_3 & 1\\ CH_2—NH_2 & 2\end{matrix}$.

Diese Amine sind bereits von früheren Forschern, einerseits zwecks Darstellung dieser Amine selbst nach neueren Methoden, andererseits auch, um Derivate derselben herzustellen und näher zu charakterisiren, erhalten worden. Als die ersten erhielten

das para-Tolubenzylamin Paterno und Spica[1]) aus dem Thiamid

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CS-NH_2\end{cases}$$

jedoch nur in so geringer Menge, dass sich ihre Angaben nur auf die Eigenschaften des Chlorhydrat und Chlorplatinat beschränken konnten. Später stellten es E. Bamberger und W. Lodter[2]) aus dem p-Tolunitril mittelst Natrium und Alkohol dar; Kroeber[3]) erhielt es ebenfalls aus dem p-Tolunitril.

Das o-Tolubenzylamin wurde von E. Bamberger und R. Müller[4]) aus dem Phtalimid durch Reduktion mit Natrium in amylalkoholischer Lösung erhalten und somit constatirt, dass die ringförmige Bindung beim Phtalimid gelöst wird, wie nachstehende Formeln veranschaulichen mögen.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}NH;\quad C_6H_4\begin{cases}CH_2\\CH_2\end{cases}NH;$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2-NH_2\\CH_3\end{cases}.$$

Strassmann[5]) hat dieselbe Base unter der Bezeichnung o-Xylylamin beschrieben. Dieser erhielt dieselbe nach dem eleganten Verfahren von Gabriel aus o-Xylylbromid und Phtalimidkalium. Kroeber[6]) stellte das Amin aus dem o-Tolunitril dar. Diesen von Kroeber zur Herstellung der beiden Basen eingeschlagenen Weg verfolgte ich ebenfalls bei der Darstellung der Amine und erhielt sehr gute Resultate,

---

[1]) Gazetta chim. italiana 1875, pag. 25, u. Berl. Ber. 8. 411.
[2]) Berl. Ber. 20. 1710.
[3]) Berl. Ber. 23. 1030.
[4]) Berl. Ber. 21. 1889.
[5]) Berl. Ber. 21. 577.
[6]) Berl. Ber. 23. 1026.

wenn ich, wie Kroeber angiebt, bei der Reduktion des o-Tolunitrils die berechnete Menge Natrium langsam eintrug, dagegen bei Verwendung des p-Tolunitrils das betreffende Quantum Natrium bei kräftigem Sieden des Alkohols ziemlich schnell zugab.

Die Herstellung der Nitrile aus dem para- bezw. ortho-Toluidin, welches vorher in die Diazoverbindung übergeführt wurde, geschah nach der allgemein üblichen Methode von Sandmeyer. Ich versuchte jedoch auch die bei der Darstellung von Phenylcyanat von Gattermann[1]) angegebene Methode, indem ich zu der kalten diazotirten Lösung des Toluidin gleich die berechnete Menge Cyankali zugab und dann die Reaktion durch frisch bereitetes Kupferpulver einleitete. Nach diesem Verfahren erhielt ich nicht so sehr befriedigende Resultate; die Ausführung muss sehr vorsichtig und unter guter Eiskühlung vor sich gehen, da sonst die Reaktion plötzlich zu heftig eintritt und durch die allzu stürmische Stickstoffentwickelung sehr grosse Verluste an Nitril herbeigeführt werden.

Zur Herstellung des

Para-Thionyltolubenzylamin.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2-N = SO\ 1\\ CH_3 \qquad\qquad\quad 4\end{matrix}\right.$$

kochte ich molekulare Mengen Thionylchlorid und para-Tolubenzylamin in wasserfreiem Benzol mehrere Stunden hindurch bis zur Lösung des ausgeschiedenen salzsauren Salzes, welches sich stets in ziemlicher

[1]) Berl. Ber. 23. 1225.

Menge bildet, sobald der Zusatz von Thionylchlorid erfolgt, indem ein Theil des Amins in die Thionylverbindung übergeht, während ein anderer Theil durch die freigewordene Salzsäure in salzsaures Salz verwandelt wird.

Um die Thionylverbindung zu gewinnen, destillirte ich das Benzol aus dem Wasserbade ab und versetzte den Rückstand mit niedrig siedendem Petroläther, der nur die Thionylverbindung aufnimmt, während eventuell gebildete harzartige Produkte ungelöst bleiben. Nachdem auch der Petroläther fast gänzlich entfernt worden war, ergab eine quantitative Schwefelbestimmung, von dem zurückgebliebenen gelblichen Oel ausgeführt, bedeutende Differenzen. Es wurde nur 13,73 % Schwefel gefunden, während theoretisch 19,16 % erhalten werden sollten. Dass wirklich eine Thionylverbindung vorlag, wurde qualitativ durch die allgemeine Thionylreaktion nachgewiesen, indem das vorliegende gelbliche Oel durch Wasser allmählich, schneller durch Alkali, in Schwefeldioxyd bezw. schwefligsaures Alkali und Base zerlegt wurde. Dies erklärt sich daraus, dass sich die letzten Mengen von Benzol oder Petroläther dieser Verbindung nicht ohne Zersetzung entziehen lassen. Beim Versuch, die Verbindung durch Destillation von jeglichen anhaftenden Spuren Petroläther zu trennen, trat sofort Zersetzung ein und zwar bei noch nicht 80° C. im Vakuum, nachdem alle anhaftenden Mengen Benzol schon vorher übergegangen waren. Das Zersetzungsprodukt bestand im Wesentlichen aus dem pfefferartig riechenden Toluylbenzaldehyd. Derselbe wurde erhalten, indem das Zersetzungsprodukt mit Wasser versetzt und dann der Aldehyd mit Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Dem wässrigen Destillat wurde derselbe mit

Aether entzogen. Dass wirklich der para-Toluylbenzaldehyd vorlag, wurde ausser durch den charakteristischen, pfefferartigen Geruch desselben noch durch Phenylhydrazin und Fuchsinschwefligesäure nachgewiesen. Auch wurden kleine Mengen, durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure, in die para-Toluylsäure übergeführt, die nach dem Reinigen derselben durch Sublimation den richtigen Schmelzpunkt zeigte und somit für ihr Vorhandensein den Beweis lieferte.

Ortho-Thionyltolubenzylamin.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CH_3 \end{cases} -N = SO \begin{matrix} 1 \\ 2 \end{matrix}.$$

Es bildet wie die para-Verbindung ein hellbräunliches leicht zersetzliches Oel von aromatischem Geruch und Geschmack, das durch Wasser allmählich, schneller durch Alkali zersetzt wird, indem Schwefeldioxyd, bezw. schwefligsaures Salz und ortho-Tolubenzylamin gebildet werden. Beim Erhitzen des Thionylamins geht dasselbe nicht unzersetzt über, sondern es entsteht der entsprechende Aldehyd, und zwar, sobald die Temperatur auf 130°—140° gestiegen ist. Um das gebildete Zersetzungsprodukt zu isoliren, wurde es in einer Kochflasche mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen. Dem Destillat wurde dasselbe mit Aether durch Aufschütteln entzogen. Auch hier hatte sich eine pfefferartig riechende, schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, der betreffende o-Toluylbenzaldehyd, gebildet, der alle Reaktionen eines Aldehyds zeigte, z. B. wurde ammoniakalische Silberlösung reduzirt, indem sich ein Silberspiegel abschied, sowie Fuchsinschwefligesäure deutlich

geröthet. Um weiter klarzulegen, dass der Aldehyd vorlag, wurde derselbe ebenfalls mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit zwecks Ueberführung in die o-Toluylsäure gekocht. Die so erhaltene o-Toluylsäure wurde gereinigt und der Schmelzpunkt bestimmt. Letzterer wurde bei 102,5° gefunden, wie für die o-Toluylsäure angegeben ist.

Die o-Verbindung lieferte bei weitem mehr Aldehyd, als die para-Verbindung. Auch war die o-Thionylverbindung etwas beständiger, wie die para-Verbindung, da erstere fast den richtigen Schwefelgehalt zeigte.

Analyse:

Berechnet: 19,16 % Schwefel.
Gefunden: 18,01 % Schwefel.
Verbrauchte Substanz: 0,30 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,3935 g;
entsprechend 0,0540429 g Schwefel.

Während also das Benzylamin direkt mit Thionylchlorid Aldehyd liefert, gehen die Tolubenzylamine zunächst in die leicht veränderlichen Thionylverbindungen über, die dann bei höherer Temperatur Aldehyde liefern.

Man kann die Umsetzung durch die Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH_2N\end{matrix} + SO = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} + NHS.$$

Die Verbindung NHS, die nicht isolirt werden kann, giebt mit Wasser entweder direkt thioschwefelsaures Ammonium ($2\,NHS + 3\,H_2O = N_2H_8S_2O_3$) oder trithionsaures Salz ($5\,NHS + 6\,H_2O = N_2H_8S_3O_6$) bezw. die Zersetzungsprodukte dieser Verbindungen. Der

Phenyl-p-Tolubenzylsulfoharnstoff

$$CS\begin{cases}NH \cdot C_6H_5\\ NH \cdot CH_2-C_6H_4-CH_3\end{cases}$$

entsteht bei gegenseitiger Einwirkung des Phenylsenfoel und p-Tolubenzylamin. Das Gemisch erwärmt sich sofort sehr stark unter gleichzeitiger Bildung einer Krystallmasse, die, in Alkohol gelöst, aus diesem umkrystallisirt wurde.

Der Harnstoff bildet weisse Krystalle, die bei 138 ° C. schmelzen.

Analyse:

Berechnet: 12,5 % Schwefel.
Gefunden: 12,46 % Schwefel,
Verbrauchte Substanz: 0,2535 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,230 g;
entsprechend: 0,031587 g Schwefel.

Symmetrisches Phenyläthylamin.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

Dies primäre phenylirte Amin ist schon früher, wenn auch nach anderen Methoden, dargestellt worden. Bereits im Jahre 1861 zeigte Mendius[1]) dass Cyanide unter Aufnahme von 4 Wasserstoffatomen in primäre Aminbasen von Alkoholen übergehen können, die den durch Verseifung entstandenen Säuren entsprechen. Daraus folgerte er die Möglichkeit, aus dem Benzylcyanid zu dem der Phenylessigsäure $C_6H_5-CH_2$ COOH entsprechenden Amin gelangen zu können. Mendius erhielt jedoch meist nur sehr geringe Ausbeuten bei Anwendung von Zink und Salzsäure. Bernthsen[2]) stellte diesen Misserfolg auf Rechnung der ange-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 121. 129.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 184. 304.

wandten geringen Mengen der Cyanide und verwandte deshalb zur Darstellung des Phenyläthylamins eine grössere Menge Benzylcyanid, welches er jedoch nach Beendigung der Reaktion fast gänzlich unverändert wieder vorfand. Die in geringer Menge von ihm erhaltene Base wird als rothbraunes Oel beschrieben, jedoch lag ihm hier nur das Rohprodukt vor. Spica[1]) erhielt das Amin auf gleiche Weise, beschreibt es aber im Gegensatz zu Bernthsen als eine unangenehm riechende Flüssigkeit. Fileti und Piccini[2]) erhielten dasselbe aus Amygdalin, Hydrocyanbenzaldehyd und aus rohem Kirschlorberöl[3]) mit Zink und Salzsäure. Hoffmann[4]) erhielt das Amin durch Einwirkung von 1 Molekül Brom und 4 Molekülen Kalilauge auf Phenylpropionsäureamid. Nach dieser Methode ist die Base in grösserer Menge von Neubert[5]) dargestellt worden, der durch einige Derivate das Amin näher charakterisirte. Ladenburg[6]) giebt bei Besprechung der Anwendung der von ihm weiter verfolgten Reduktionsmethode nur zum Schluss der Abhandlung kurz an, dass es ihm gelungen ist, aus Benzylcyanid hiernach Phenyläthylamin zu erhalten.

Ich versuchte es, nach der Methode des letzteren Forschers das Amin in grösserer Menge darzustellen, und erhielt dabei sehr gute Resultate.

Zunächst stellte ich mir in grösserer Menge Benzylcyanid dar, indem ich ein Gemisch von Benzylchlorid mit alkoholischer Cyankaliumlösung

---

[1]) Jahresberichte 1879, pag. 440.
[2]) Berl. Ber. 12. 1700.
[3]) Fileti. Berl. Ber. 12. 297.
[4]) Berl. Ber. 18. 2740.
[5]) Berl. Ber. 19. 1822.
[6]) Berl. Ber. 19. 783.

längere Zeit im Sandbade am Rückflusskühler kochte. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das bei 200°—240° C. Uebergehende aufgefangen und dann durch nochmalige Destillation gereinigt.

Zur Darstellung des Amin unterwirft man am besten kleine Mengen des Cyanids in Portionen zu je 10 g, welche in absolutem Alkohol gelöst wurden, der Reduktion mittelst Natrium. Die anzuwendende Menge Alkohols bemass ich nach der zur Verwendung gelangten Quantität metallischen Natriums, indem ich auf ein Theil des berechneten Natrium je 10 Theile absoluten Alkohol nahm. Ich löste demnach 10 g Benzylcyanid in 200 g absolutem Alkohol, brachte die Lösung in einem geräumigen Rundkolben, der mit Rückflusskühler verbunden war, zum Sieden und trug nun in diese, in stetem Sieden erhaltene Flüssigkeit nach und nach, circa im Verlauf von 2—3 Stunden, die 3—4fache Menge des berechneten gut getrockneten, in kleine Streifen zerschnittenen Natrium ein. Die Reduktion ging sogleich lebhaft vor sich. Nachdem alles Natrium eingetragen, kochte ich noch eine kleine Zeit bis zum völligen Verschwinden desselben und liess dann langsam erkalten. Das gebildete krystallinische Natriumalkoholat zersetzte ich mit der entsprechenden Menge Wasser und destillirte den Alkohol aus dem Wasserbade ab; etwa mit übergegangene Spuren der Base wurden an Salzsäure gebunden und nach dem Verdunsten des Alkohols aus den Rückständen durch Zusatz von Natronlauge leicht wiedergewonnen. Um etwa unverändertes Benzylcyanid zu verseifen, kochte ich noch etwas länger und schüttelte dann, nach dem Erkalten, die Rohbase mit Aether aus. Nach dem Abdestilliren desselben aus dem Wasserbade erhielt ich die Rohbase als ein röthlich braunes keineswegs

unangenehm riechendes Oel, welches ich bis zur Herstellung grösserer Mengen unter Aetzkalk aufbewahrte, da das Amin ziemlich schnell Kohlensäure aus der Luft anzieht. Nachdem ich eine grössere Menge Rohmaterial gesammelt hatte, versuchte ich durch Destillation die Base rein zu erhalten. Zunächst gingen bis etwa 100° C. noch anhaftende Mengen Alkohol und Feuchtigkeit mit geringen Spuren des Amins über, dann stieg das Thermometer rasch auf 195° C. und nun erhielt ich eine klare lichtbrechende Flüssigkeit, die sich als reines Phenyläthylamin erwies. Die bis 198° siedenden Antheile wurden noch aufgefangen und dann die Destillation unterbrochen.

Die Eigenschaften des Phenyläthylamin mögen nochmals kurz erwähnt sein.

Es ist eine starke Base, die, mit Salzsäure zusammengebracht, sofort unter Bildung weisser Nebel und Erwärmung das salzsaure Salz giebt; ferner zieht das Amin sehr begierig Kohlensäure aus der Luft an und bildet damit das kohlensaure Salz. Der Siedepunkt des Amin liegt bei 195°—197° C.

Thionylphenyläthylamin.

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-N=SO.$$

5 g salzsaures Phenyläthylamin wurden in ziemlich viel wasserfreien Benzol mit der berechneten Menge Thionylchlorid versetzt und das Gemisch circa 5—6 Stunden hindurch am Rückflusskühler erhitzt, bis die Entwickelung von gasförmig entweichender Salzsäure vollkommen aufgehört hatte. Das im Benzol nunmehr gelöste Reaktionsprodukt wurde nach dem Erkalten durch Filtration von dem unverändert gebliebenen salzsauren Phenyläthylamin, welches sich in kleinen Krystallen ausschied, getrennt,

das Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt und die Thionylverbindung bei vermindertem Druck (25 mm) vorsichtig überdestillirt. Der Siedepunkt wurde bei genanntem Druck bei 170°—173° C. gefunden. Versuche, das Thionylphenylamin in grösserer Menge durch Destillation rein darzustellen, ist mir trotz wiederholter Versuche nicht gelungen. Ich erhielt später nur Zersetzungsprodukte.

Es ist eine hellgelbliche Flüssigkeit, die sich an feuchter Luft unter Abscheidung eines weissen Körpers leicht zersetzt. Sie giebt beim Erhitzen für sich keinen Aldehyd.

Analyse:

Die ausgeführte Schwefelbestimmung ergab Folgendes:

Verbrauchte Substanz: 0,255 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,36139 g.
Berechnet an Schwefel daraus: 0,04963 g.
Gefunden: 19,462 %.
Berechnet: 19,1616 %.

Phenyläthylthioaminsäure.
Phenyläthylaminsulfit.

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-NH-SO_2H.$$

Bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Anilin in wasserhaltigem Aether fand Michaelis[1]), dass eine feste, weisse Substanz entstand nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N = SO + C_6H_5 \cdot NH_2 + H_2O = 2(C_6H_5 \cdot NH_2)SO_2.$$

Diese erwies sich als identisch mit dem von Schiff[2]) erhaltenen sog. schwefligsauren Anilin. Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf eine wässrige

[1]) Berl. Ber. 24. 749.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 140, 125.

oder ätherische Lösung von Anilin lässt sich diese Substanz ebenfalls erhalten. Ausserdem existirt aber noch eine zweite Verbindung, indem 1 Molekül schweflige Säure mit einem Molekül Base in Reaktion getreten ist.

Boessneck[1]) erhielt diesen Körper, indem er Schwefeldioxyd auf ein Gemenge von Anilin, Pottasche und Wasser einwirken liess und durch Erwärmung das Ganze in Lösung brachte. Da das Anilinsulfit sehr leicht löslich in Wasser ist, so verringerte er die Löslichkeit durch Zusatz eines anderen Sulfits, das sich aus der zugesetzten Pottasche nothwendig bilden musste.

Fischer[2]) stellte aus dem Phenylhydrazin und Schwefeldioxyd ähnliche Verbindungen dar. Er zeigte, dass sich das Phenylhydrazin mit Schwefeldioxyd in zwei Verhältnissen verbindet, indem die additionellen Verbindungen $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2SO_2$ und $(C_6H_5NH-NH_2)_2SO_2$ entstehen. Storbeck[3]) stellte Thioaminsäuren aus dem Aethylamin, Normalpropylamin, Isobutylamin und Normalamylamin dar.

Ich stellte nun ebenfalls eine Thioaminsäure und zwar aus dem Phenyläthylamin dar, indem ich trockene schweflige Säure auf dasselbe einwirken liess. Ich verwendete 4 g Phenyläthylamin, welches ich in völlig wasserfreiem Aether löste und in dasselbe so lange völlig trockenes Schwefeldioxyd leitete, bis letzteres nicht mehr absorbirt wurde. Die Bildung der Thioaminsäure ging sehr glatt von Statten. Es schied sich sofort eine weisspulvrige Masse aus, die nach dem Abfiltriren des Aethers und völligem Trocknen als weisses Pulver zurückblieb, das beim Erhitzen sublimirte. Ein Versuch, diese Säure

[1]) Berl. Ber. 21. 1910.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 190. 124.
[3]) Inaug.-Diss. Rostock 1893.

aus Alkohol, sowie auch aus Wasser krystallisirt zu erhalten, führte zu negativen Resultaten. Die Analyse ergab, dass nur ein Molekül Base mit einem Molekül Schwefeldioxyd in chemische Aktion getreten war und nicht, wie Anfangs angenommen wurde, zwei Moleküle des Amins und ein Molekül der schwefligen Säure.

Zur Bereitung der letzteren verwendete ich käufliche Natriumbisulfitlösung, in die ich konzentrirte Schwefelsäure tropfenweise fliessen liess. Um die schweflige Säure vollkommen trocken zu erhalten, wusch ich dieselbe zuvor mit H_2SO_4 und liess sie dann noch durch ein langes mit Chlorcalcium gefülltes Rohr streichen, um jegliche mit übergerissene Spuren von Schwefelsäure zu entfernen.

Eine von der Thioaminsäuse ausgeführte Schwefelbestimmung ergab Folgendes:

Analyse:

Verbrauchte Substanz: 0,2688 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,335 g
entsprechend: 0,046008 Schwefel.
Gefunden: 17,116 % Schwefel.
Berechnet: 17,297 % Schwefel.

Phenyläthylthioaminsaures Phenyläthylamin

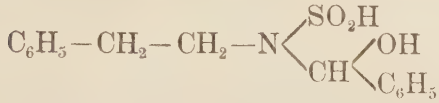
$C_6H_5—CH_2—CH_2—NH_2—SO_2—NH_2—CH_2—CH_2—C_6H_5$

entsteht durch weitere Einwirkung von Phenyläthylamin auf die Thioaminsäure. Die Verbindung ist in Wasser löslich und krystallisirt aus demselben in rhombischen Krystallen. In gleicher Weise wurde die Anlagerung von Anilin bewirkt. Die Verbindungen sind krystallinisch, jedoch ebenso wenig wie die Phenyläthylthioaminsäure schmelzbar; dieselben sublimiren leicht unter theilweiser Zersetzung.

Analyse:

Verbrauchte Substanz: 0,2481 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,185 g
entsprechend: 0,025407 g Schwefel.
Berechnet: 10,457 % Schwefel.
Gefunden: 10,240 % Schwefel.

Benzaldehydphenyläthylthioaminsäure.



Zur Darstellung dieser Verbindung brachte ich berechnete Mengen der Thioaminsäure mit Benzaldehyd direkt zusammen und erwärmte sehr wenig. Nachdem so die chemische Aktion der beiden Körper eingeleitet war, trat gleich die Bildung der Benzaldehydverbindung ein, indem die ganze Menge erstarrte. Die so erhaltene Krystallmasse wurde in heissem Wasser gelöst, aus dem sich dieselbe kleinkrystallinisch ausschied. Die Krystalle schmelzen bei 114° C.

Ein Aminsalz dieser Verbindung durch Zusatz von freier Base darzustellen, misslang bei den verschiedenen Versuchen, die unternommen wurden; wahrscheinlich wurde durch Zusatz von einem Amin wieder Benzaldehyd abgespalten, da stets ein deutlicher Geruch nach demselben wahrzunehmen war, sobald man ein Amin auf diese Verbindung einwirken liess.

Analyse:

Verbrauchte Substanz: 0,1525 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,119 g
entsprechend: 0,016343 g Schwefel.
Gefunden: 10,7167 % Schwefel.
Berechnet: 10,9965 % Schwefel.

Zur weiteren Charakterisirung des Phenyläthylamin stellte ich noch einige Derivate desselben dar.

Acetylphenyläthylamin.

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_3.$$

Diese Verbindung wurde nach dem von Baumann[1]) angegebenen Verfahren dargestellt.

5 g Phenyläthylamin wurden in genügender Menge Wasser gelöst und unter stetem Schütteln und Eiskühlung mit der $1^1/_2$- bis 2fachen berechneten Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 2- bis 3stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit auf dem Dampfbade eingeengt und die als dickflüssiges Oel zurückbleibende Aethylverbindung durch Abkühlen zur Krystallisation gebracht; durch Absaugen auf Thon von der anhaftenden Mutterlauge befreit, wurde die Verbindung rein weiss erhalten. Dieselbe bildet ein fein krystallinisches Pulver. Die Krystalle schmelzen bei 51° C.

Die Umsetzungsformel lautet:

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2+\begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}\!\!>\!O =$$
$$C_6H_5-CH_2-CH_2-NH-CO-CH_3+CH_3-COOH.$$

Analyse:

Verbrauchte Substanz: 0,4251 g.
Gefundene Menge CO_2: 1,1465 g.
„ „ H_2O: 0,287 g.
Berechnet für C: 73,62 %.
„ „ H: 7,97 %.
Gefunden für C: 73,55 %.
„ „ H: 7,54 %.

[1]) Berl. Ber. 23. 2962.

Benzoylphenyläthylamin.

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-NH-CO-C_6H_5$$

wurde analog der eben erwähnten Acetylverbindung dargestellt.

5 g Phenyläthylamin wurden unter Zusatz von Natronlauge nach der Methode von Schotten und Baumann[1]) mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Reaktion gebracht. Das Benzoylchlorid wurde ebenfalls unter Eiskühlung nach und nach eingetragen. Es trat sofort Bildung und Abscheidung eines weissen Körpers ein. Eventuell mitgebildete Benzoësäure wurde für den Fall, dass die zugesetzte Menge Natronlauge nicht genügen sollte, um alle Säure zu binden, durch Kochen mit schwacher Sodalösung in Lösung gebracht, während die gebildete Benzoylverbindung ungelöst blieb und nach dem Abfiltriren der überstehenden heissen Flüssigkeit aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die Verbindung bildet kleine weisse Krystalle, die bei 116° schmelzen.

Analyse:

Bei einer Stickstoffbestimmung wurde gefunden aus 0,303 g Substanz:

17,4 ccm Stickstoff bei 23,5° C. und
757 mm Barometerstand = 0,01948191 g N.
Berechnet: 6,22 % Stickstoff.
Gefunden: 6,42 % Stickstoff.

Phenyl-Phenyläthylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases}NH-C_6H_5\\NH-CH_2-CH_2-C_6H_5.\end{cases}$$

1 g Phenyläthylamin wurde mit der berechneten Menge Phenylsenföl versetzt. Unter sehr starker

[1]) Berl. Ber. 23. 2962.

Erwärmung traten die beiden Körper in chemische Reaktion unter gleichzeitiger Bildung eines dickflüssigen gelblichen, harzartigen Oels, welches jedoch sofort beim Reiben mittelst eines Glasstabes zu einer Krystallmasse erstarrte. Diese wurde in heissem Alkohol gelöst, aus dem sich die Verbindung kleinkrystallinisch ausschied. Die erzielte Ausbeute entsprach fast quantitativ den angewandten Mengen der Substanzen.

Der Schmelzpunht liegt bei 106 ° C.

Analyse:

Die Schwefelbestimmung ergab folgende Zahlen:

Verbrauchte Substanz: 0,371 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,341 g
entspricht: 0,04682 g Schwefel.
Berechnet: 12,5 % Schwefel.
Gefunden: 12,51 % Schwefel.

Pikrat des symmetrischen Phenyläthylamin.

$$C_6H_5-CH_2-CH_2-NH_2+C_6H_2(NO_2)_3\cdot OH$$

entsteht beim Zusammenbringen einer verdünnten Lösung des salzsauren Salzes mit konzentrirter Pikrinsäurelösung.

Es bildet sich das Pikrat als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag, der, in Alkohol gelöst, kleine Krystalle, die bei 168 ° schmelzen, ausscheidet.

Unsymmetrisches Phenyläthylamin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot NH_2.$$

Dies Amin wurde bereits von Tafel[1]) nach der von ihm zuerst angewandten Reduktionsmethode,

[1]) Berl. Ber. 19. 1929.

Reduziren mittelst Natriumamalgam in Alkohol und Eisessig, aus Acetophenonphenylhydrazin dargestellt. Ich erhielt das Amin anfangs nach derselben Methode, benutzte aber später auch die Methode von Ladenburg, die zu sehr günstigen Resultaten führte. Das erforderliche Acetophenonphenylhydrazin stellte ich durch Zusammenbringen von Acetophenon und Phenylhydrazin, die zusammen bis zur beginnenden Hydrazonausscheidung im Wasserbade erhitzt wurden, dar.

Um die Base hieraus zu gewinnen, löste ich nach Tafel das Hydrazon (60 g) in der zehnfachen Menge Alkohol und fügte dann 50 ccm Eisessig hinzu. Das Ganze wurde durch ein Rührwerk beständig in Bewegung gehalten und nach und nach die berechnete Menge 4%iges Natriumamalgam langsam hinzugesetzt. Nachdem circa die Hälfte des Amalgams verbraucht worden war, wurden abermals 50 ccm Eisessig zugefügt.

Das Eintragen der Gesammtmenge des Amalgams geschah in einem Zeitraum von 2—3 Stunden. Die Temperatur der Flüssigkeit wurde stets so regulirt, dass dieselbe zwischen 35°—38° C. schwankte, was durch Einstellen des Reduktionsgefässes in ein anderes mit lauem Wasser leicht bewerkstelligt wurde. Nach dem Verbrauch des Amalgams wurde zunächst das Alkohol aus dem Wasserbade abdestillirt, die an Essigsäure gebundene Base mit Natronlauge abgeschieden und dann mitsammt dem gebildeten Anilin mit Wasserdämpfen übergetrieben.

Zwecks Trennung des Anilins von der Base wurde die stark alkalisch reagirende Flüssigkeit nach der Methode von Merling[1]) mit etwas Lakmustinktur versetzt und dann vorsichtig bis zur

[1]) Annal. f. Chem. u. Pharm. 264. 324.

beginnenden Röthung des Farbstoffs verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, um das Amin, welches sehr begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, in schwefelsaures Salz zu verwandeln. Da Anilin den Farbstoff der Lakmustinctur nicht verändert, so wird durch die eintretende Röthung der Flüssigkeit angezeigt, dass jetzt alle Base an Schwefelsäure gebunden ist. Diese Gesammtflüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade eingeengt und das Anilin darauf mit Aether mehrfach ausgeschüttelt. Nachdem die zurückbleibende wässrige Lösung zur Abscheidung der Base abermals mit Natronlauge versetzt worden war, wurde das dadurch freigewordene Amin mit Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren des ersteren fraktionirt. Das unsymmetrische Phenyläthylamin siedet bei einem Barometerstand von 756 mm bei 185° C. und zeigt bei 15° C. ein spezifisches Gewicht von 0,9395. Die Ausbeute betrug circa 10—12 g, welches der von Tafel [1]) angegebenen Menge entsprechen würde; allerdings erhielt ich noch circa 25 g unverändertes Acetophenonphenylhydrazin wieder zurück.

Ein zweiter Versuch, sämmtliches Hydrazon bei etwa 50° oder in der Kälte zu hydriren, misslang vollständig, da nur eine sehr geringe Quantität durch das Amalgam reduzirt worden war und sich fast alles angewendete Hydrazon nach dem Abdestilliren des Alkohols und der gebildeten Base mit Wasserdämpfen unverändert wieder ausschied, so dass gefolgert werden kann, die Temperatur von 35° bis 38° eigne sich lediglich allein bei Anwendung dieser Methode, um eine gute Ausbeute zu erhalten.

Bedeutend bessere Resultate erhielt ich bei Anwendung der Methode von Ladenburg, welche auch

---

[1]) Annal. f. Chem. 264. 324.

hierbei sowohl der Einfachheit halber mehr zu empfehlen ist, als auch weil sie andererseits ein striktes Innehalten einer bestimmten Temperatur in Fortfall kommen lässt. Gerade durch das Eintragen von Amalgam ist stets eine kleine Temperaturerhöhung bedingt, die schädlich wirkt, so dass es schon als ein wesentlicher Vortheil angesehen werden kann, von der Beobachtung und Befolgung einer bestimmten Temperaturgrenze absehen zu können. Ich verfuhr bei dieser Darstellungsweise folgendermassen:

Etwa 20 g Acetophenonphenylhydrazin wurden in der zum berechneten Natrium im Verhältniss von 1 : 10 stehenden Menge absoluten Alkohols gelöst und dann, während diese Lösung im Wasserbade in stetem Sieden erhalten wurde, im Verlauf von 3 bis 4 Stunden circa das Dreifache der berechneten Menge Natrium in kleinen Streifen langsam eingetragen. Die Hydrirung des Acetophenonphenylhydrazins war fast vollständig gelungen, da nur eine minimale Menge des angewandten Hydrazons zurückblieb, wie auch die Ausbeute an Base eine sehr gute zu nennen war. Die Ausführungen und einzelnen Manipulationen waren dieselben, wie schon beim symmetrischen Phenyläthylamin angegeben ist; die Base wurde zur Trennung vom gebildeten Anilin ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure titrirt und in der bereits angegebenen Weise weiter behandelt.

Der chemische Vorgang wird durch folgende Formel veranschaulicht:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = N{-}NH \cdot C_6H_5 + 4\,H = NH_2 \cdot C_6H_5$$

$$+ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot NH_2$$

Thionyl-α-Phenyläthylamin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH \cdot N = SO.$$

Gleiche Moleküle der Base resp. salzsaures Salz derselben wurden in wasserfreiem Benzol gelöst, mit Thionylchlorid versetzt und längere Zeit hindurch am Rückflusskühler gekocht, bis die Entwickelung gasförmiger Körper Salzsäure aufgehört hatte. Nach dem Filtriren und völligen Abdestilliren des Benzols unter Zuhülfenahme des Vakuums wurde die rohe Thionylverbindung zwecks weiterer Reinigung mit bis 50° siedendem Petroläther versetzt, in dem sich die Thionylverbindung völlig löste, während eine harzartige braune Substanz zurückblieb. Nach dem vollständigen Verdunsten des Petroläthers hinterblieb eine klare, bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die nach der Analyse aus Thionyl-α-Phenyläthylamin bestand. Die Verbindung gab die allgemeine Thionylreaktion, d. h. sie entwickelte beim Versetzen mit Natronlauge und darauf mit verdünnter Schwefelsäure reichlich schweflige Säure. Bei umgekehrter Anwendung der Reagentien zuvor Schwefeldioxyd und dann die Base. Erhitzt man die Thionylverbindung im zugeschmolzenen Rohr auf 120°—150°, so tritt keine Umsetzung oder Zersetzung ein. Dieselbe findet erst statt, sobald man die Temperatur längere Zeit, circa 5 Stunden, auf 200° C. erhöht. Es bildet sich in diesem Falle wieder Acetophenon neben anderen schwefelhaltigen Substanzen. Das Acetophenon wurde durch Destillation mit alkalischem Wasser isolirt, mit Aether ausgeschüttelt und durch Ueberführen in das Phenylhydrazon identifizirt.

Die Zersetzungsgleichung lautet:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot N = SO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5{-}CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + NHS.$$

Analyse:

Verbrauchte Substanz: 0,490 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,6715 g
entsprechend: 0,092223 g Schwefel.
Berechnet: 19,16 % Schwefel.
Gefunden: 18,82 % Schwefel.

α-Phenyläthylthioaminsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!\rangle CH \cdot NH \cdot SO_2H$$

wurde analog der symmetrischen Phenyläthylthioaminsäure dargestellt und glich derselben völlig.

Analyse:

Die Schwefelbestimmung ergab folgendes Resultat:
Verbrauchte Substanz: 0,1284 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,1615 g
entsprechend: 0,0221802 g Schwefel.
Berechnet: 17,29 % Schwefel.
Gefunden: 17,27 % Schwefel.

Versuche, die Benzaldehydverbindung dieser Thionaminsäure herzustellen, misslangen. Vermuthlich hatte sich die Verbindung anfangs in gelöster Form gebildet, da beim Versetzen der Thionaminsäure mit Benzaldehyd Erwärmung eintrat. Ein fester Körper schied sich jedoch nicht aus.

Phenyl-α-Phenylthioharnstoff

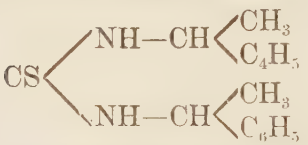
$$CS\!\!\begin{matrix} \langle NH \cdot C_6H_5 \\ \langle NH - CH\!\!\begin{matrix} \langle CH_3 \\ \langle C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

wurde analog dem diesem isomeren Harnstoff dargestellt. Aus Alkohol scheidet sich derselbe in seidenglänzenden kleinen Krystalldrusen ab. Schmelzpunkt analog dem symmetrischen Harnstoff bei 106° C.

Analyse:

Verbrauchte Substanz: 0,19 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,1655 g
entsprechend: 0,0227297 g Schwefel.
Berechnet für die Formel: 12,5 % Schwefel.
Gefunden: 12,48 % Schwefel.

Di-α-Phenyläthylthioharnstoff.



Etwa 4 g Phenyläthylamin wurden in Alkohol gelöst und genügend Schwefelkohlenstoff hinzugefügt. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade, mit Rückflusskühler verbunden, circa 6—8 Stunden hindurch in stetem Sieden erhalten, bis kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr zu bemerken war. Schon während des Kochens schied sich ein ziemlich dickflüssiges Oel ab, welches nach dem Erkalten zu einer festen Krystallmasse erstarrte. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols und unverändert gebliebenen Schwefelkohlenstoffs wurde der Rückstand in Alkohol gelöst, aus dem sich der Harnstoff in sehr kleinen Krystallen abschied, die durch weitere Umkrystallisation gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt wurde bei 163° C. gefunden.

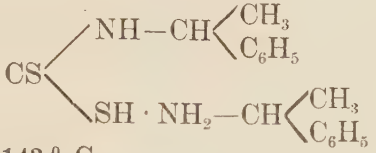
Von Neubert[1]) ist der Harnstoff des isomeren symmetrischen Phenyläthylamin

$C_6H_5-CH_2-CH_2 \cdot NH-CS-NH \cdot CH_2-CH_2-C_6H_5$

dargestellt worden, welcher bei 84° C. schmilzt. Ferner giebt er an derselben Stelle an, dass Schwefel-

[1]) Berl. Ber. 19. 1824.

kohlenstoff sich direkt mit dem Amin zu dem Phenyläthylsulfocarbaminsauren-Phenyläthylamin verbindet $C_6H_5-CH_2\ CH_2-NH-CS\ SH\cdot NH_2\cdot CH_2-CH_2-C_6H_5$ einer krystallinischen Verbindung, die bei 128° C. schmilzt. Die analog dargestellte Verbindung des unsymmetrischen Phenyläthylamin



schmilzt bei 143° C.

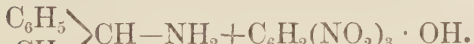
Analyse:

Schwefelbestimmung des Di-α-Phenyläthylsulfoharnstoff:

Verbrauchte Substanz: 0,160 g.
Gefundene Menge: $BaSO_4$: 0,129 g
entsprechend: 0,017722 g Schwefel.
Berechnet: 11,26 % Schwefel.
Gefunden: 11,07 % Schwefel.

Das

Pikrat des α-Phenyläthylamin



entsteht auf gleiche Weise, wie schon vorher angegeben. Kleine Krystalle, die bei 189° C. schmelzen.

Benzhydrylamin, Diphenylmethylamin.

Vorstehendes Amin ist bereits früher von Balsohn und Friedel[1]) dargestellt und näher

[1]) Bulletins de la société chimique de Paris. 33. 587.

beschrieben worden. Dieselben erhielten es, indem sie Diphenylbrommethan mit in reichlichem Ueberschuss genommenem Ammoniak versetzten und circa 2 Tage hindurch stehen liessen. Es bildete sich bald eine feste krystallinische Masse, die in heissem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten schied sich ein krystallinischer völlig indifferenter Körper aus, der sich bei näherer Untersuchung als das Dibenzhydrylamin erwies

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH-NH-CH\!<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

während das Salz des Monobenzhydrylamin gelöst blieb, aus dem durch Zusatz von Natronlauge die freie Base gewonnen wurde.

Goldschmidt[1]) erhielt das Amin, indem er Benzophenoxim in essigsaure Lösung nach der Methode von Tafel mit Natriumamalgam behandelte und die an Essigsäure gebundene Base durch Abspalten mit Natronlauge in Freiheit setzte. Ob sich bei Anwendung dieser Methode ebenfalls Dibenzhydrylamin gebildet hat, giebt er nicht an, jedenfalls liegt aber die Vermuthung nahe, dass es ebenfalls als sekundäres Produkt aufgetreten ist. Der Siedepunkt des Amins wird bei 288 °—290 ° angegeben.

Ich versuchte, dies Amin aus dem Benzophenonphenylhydrazin durch Reduktion nach Ladenburg's Methode zu erhalten, wobei ich sehr gute Resultate erzielte. Das Hydrazon stellte ich anfangs durch Lösen des Benzophenons in Alkohol unter Zusatz der berechneten Menge Phenylhydrazin und darauffolgendem mehrstündigen Erhitzen im Wasserbade dar. Abgesehen davon, dass diese Methode sehr zeitraubend ist, so gewährt sie nebenbei auch noch ziemlich schlechte Resultate. Deshalb verfuhr ich

[1]) Berl. Ber. 19. 3233.

für die Zukunft, um das Hydrazon zu erhalten, folgendermassen:

Etwa 20 g Benzophenon löste ich in genügender Menge Eisessig, erhitzte und setzte etwas mehr als die berechnete Menge Phenylhydrazin hinzu. Nach Verlauf weniger Minuten schied sich sofort das Hydrazon als feste Krystallmasse ab, welche, auf ein Saugfilter gebracht, durch Nachwaschen mit Wasser vom zuviel zugesetzten Phenylhydrazin, das an Essigsäure gebunden war, befreit wurde. Da das Hydrazon in Wasser unlöslich ist und somit keine grossen Verluste durch das Auswaschen entstanden, so war die Ausbeute demnach auch eine nahezu quantitative zu nennen. Nach dem Trocknen des Hydrazons wurde es in Portionen von je 10 bis 20 g unter Anwendung der Methode von Ladenburg der Reduktion unterworfen, und zwar verfuhr ich in folgender Weise:

20 g Benzophenonphenylhydrazin wurden in der zum berechneten Natrium im Verhältniss stehenden Menge absoluten Alkohols gelöst und letzterer in kräftigem Sieden erhalten. Ich trug diesmal in kleine Streifen zerschnittenes Natrium schnell ein in der Erwartung, eine bessere Ausbeute zu erzielen.

Meine Annahme erwies sich aber als nicht richtig. Es hatte sich neben sehr geringen Mengen des Amins im Wesentlichen Diphenylmethan $(C_6H_5)_2 = CH_2$ gebildet, welches sich leicht isoliren liess und den richtigen Siedepunkt (261 °) und Schmelzpunkt zeigte. Ich trug nun in die heisse alkoholische Lösung des Hydrazons das Natrium möglichst langsam in kleinen Quantitäten ein und erhielt nach dieser Methode bessere Resultate. Es bildete sich aber als Nebenprodukt bei dieser Darstellung stets Dibenzhydrylamin, welches sich nach dem Erkalten als krystallinische, weisse Masse

ausschied. Nachdem das ebenfalls gebildete Natriumalkoholat durch eine hinreichende Menge Wasser zersetzt worden war, wurde vom Dibenzhydrylamin abfiltrirt und aus dem Filtrat, das die Base gelöst enthielt, der Alkohol abdestillirt; die Base wurde später mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dieselbe geht jedoch ziemlich schwer über und es erfordert daher sehr lange Zeit, bevor alles überdestillirt ist, d. h. bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirt. Man kann jedoch auch in der Weise verfahren, dass man nach dem Abtreiben des Alkohols die Base der im Destillationsgefäss gebliebenen erkalteten, alkalischen Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Aether entzieht, denselben verdampft und die Base von beigemengtem Anilin befreit, indem man dieselbe in Wasser löst und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Bindung des Amins titrirt. Das Anilin wird dann mit Aether ausgeschüttelt und, wie bereits früher angegeben, weiter verfahren.

Das Amin siedet bei 288°—289° C. und zieht aus der Luft leicht Kohlensäure unter Bildung eines festen Carbonats, an; mit den meisten Mineralsäuren giebt es schwer lösliche gut krystallisirende Salze.

Das Sulfat schmilzt bei 244°, das ebenfalls leicht krystallisirende Acetat bei 141°.

Aus 20 g Benzophenonphenylhydrazin erhielt ich 7 g Dibenzhydrylamin und circa 4 g Amin. Es entspricht dies Verhältniss etwa der Gleichung:

$$3\,\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C = N-NH\cdot C_6H_5+12\,H =$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH\cdot NH_2+\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!CH-\mathbf{NH}-CH\!<\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

$$+3\,C_6H_5\cdot NH_2+NH_3,$$

welche circa 8,5 g Dibenzhydrylamin und nahezu 5 g Monobenzhydrylamin theoretisch verlangt.

Es wurden also 3 Moleküle des Hydrazon zu je einem Molekül Di- und Monobenzhydrylamin reduzirt.

Thionylbenzhydrylamin.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH{-}N = SO.$$

Die Darstellung erfolgte nach den bereits früher angeführten Methoden, indem die Base mit der berechneten Menge Thionylchlorid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht wurde, bis das anfangs gebildete salzsaure Salz vollkommen gelöst war und die Salzsäuregasentwickelung aufgehört hatte. Dann wurde nach dem Erkalten das Benzol völlig abdestillirt und die unreine Thionylverbindung mit Petroläther behandelt, welcher die Verunreinigungen nicht auflöste. Darauf wurde filtrirt und der Petroläther unter Anwendung des Vakuums bei sehr niedriger Temperatur abdestillirt.

Ein Versuch, das so erhaltene Thionylamin zu destilliren, ergab, dass nur wenige Tropfen unzersetzt übergingen. Es wurde zunächst bis auf 25—30 mm Druck evakuirt und dann der Inhalt des Destillirkolbens im Paraffinbade vorsichtig erhitzt. Bald war die Temperatur des letzteren auf 150°—160° gestiegen, während das Thermometer als Temperatur im Destillationsgefäss nur 88° C. zeigte. Bei dieser Temperatur und 35 mm Druck gingen einige Tropfen eines hellgelblichen Oels der Thionylverbindung über; die Destillation kam jedoch bald in's Stocken.

Im weiteren Verlauf zeigte das Thermometer des Paraffinbades gegen 220° an, während die Temperatur im Destillationsgefäss rasch auf 160° stieg, ohne dass inzwischen irgendwelche Destillation stattgefunden hatte. Der Inhalt des Gefässes wurde sehr

dickflüssig und nahm eine tief dunkelbraune Farbe an. Ohne Zweifel hatte sich die Verbindung bei erhöhter Temperatur zersetzt.

Um zu untersuchen, was sich gebildet hatte, wurde der Rückstand zunächst mit Wasser gekocht und dies von dem zurückbleibenden schwarzbraunen Oel abfiltrirt. Letzteres wurde hernach mit Alkohol behandelt, von ungelösten harzartigen Bestandtheilen abfiltrirt und dann derselbe freiwillig verdunsten lassen. Ich erhielt hieraus im Wesentlichen nach dem Absaugen auf dem Thonteller kleine gelbe tafelförmige, rhombische Krystalle, die bei 151 ° C. schmolzen.

Es liegt die Vermuthung nahe, dass sich ein mit Benzophenon verunreinigtes Thiobenzophenon gebildet hatte. Qualitativ wurde sowohl Schwefel, wie auch mit Phenylhydrazin die Bildung von, wenn auch nur geringen Mengen, Benzophenonphenylhydrazin constatirt. Quantitativ stimmte der Schwefelgehalt auf eine Verbindung (oder ein Gemisch) von Benzophenon und Thiobenzophenon $CS(C_6H_5)_2$.

Aus der wässrigen zuerst erhaltenen Flüssigkeit erhielt ich nach dem Verdunsten die Ammoniumsalze von Polythionsäuren.

Das Thiobenzhydrylamin zersetzt sich also beim Erhitzen zum Theil nach der Gleichung:

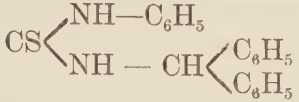
$$(C_6H_5)_2CH \cdot N : SO = (C_6H_5)_2CO + NHS.$$

Eine Schwefelbestimmung des wie oben erwähnt erhaltenen, bei 88 ° übergegangen Thionylbenzhydrylamins ergab folgende Werthe:

Analyse:

Verbrauchte Substanz: 0,669 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,665 g
entsprechend: 0,0913364 g Schwefel.
Berechnet für die Formel: 13,97 % Schwefel.
Gefunden: 13,65 % Schwefel.

Phenyl-Benzhydrylthioharnstoff.



entsteht leicht schon in der Kälte aus Phenylsenföl und Benzhydrylamin unter gleichzeitiger Wärmeentwickelung und Bildung einer festen Krystallmasse. Der Harnstoff bildet in heissem Alkohol schwerlösliche kleine Krystalldrusen. Löslich auch in Eisessig. Die Krystalle schmelzen bei 180,5 ° C.

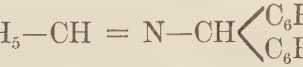
Analyse:

Verbrauchte Substanz: 0,152 g.
Gefundene Menge $BaSO_4$: 0,109 g
entsprechend: 0,01497 g Schwefel.
Berechnet: 10,06 % Schwefel.
Gefunden: 9,84 % Schwefel.

Da mir noch mehr Material zur Verfügung stand, so stellte ich zur näheren Charakterisirung des Amins einige Derivate desselben dar.

Das Benzhydrylamin kondensirt sich ausserordentlich leicht mit Aldehyden (nicht mit Ketonen) zu festen schön krystallisirenden Verbindungen. Dieselben werden schon durch verdünnte Säuren sehr leicht in die Komponenten gespalten und entstehen nicht, wenn man das essigsaure Salz in wässriger Lösung mit dem Aldehyd versetzt.

Benzylidenbenzhydrylamin.



entsteht beim direkten Zusammenbringen von Benzaldehyd mit Benzhydrylamin unter gleichzeitigem Austritt von Wasser. Es wird aus heissem Alkohol

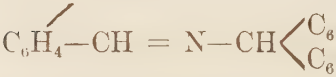
umkrystallisirt und schmilzt bei 98°. Durch verdünnte Mineralsäuren wird die Verbindung beim Erhitzen in ihre Komponenten gespalten, nicht dagegen durch verdünnte Essigsäure.

Analyse:

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus 0,2065 g angewandter Substanz 9,8 ccm Stickstoff bei 23° C. und 765 mm Barometerstand = 0,01112006 g Stickstoff.

Berechnet: 5,16 % Stickstoff.
Gefunden: 5,38 % Stickstoff.

Orthooxybenzylidenbenzhydrylamin.



Die Verbindung wird wie die vorhergehende unter Anwendung von Salicylaldehyd erhalten und krystallisirt aus heissem Alkohol in langen gelben Nadeln, die bei 131° schmelzen.

Analyse:
Stickstoffbestimmung.

Verbrannte Substanz: 0,3155 g ergaben 14 ccm Stickstoff bei 21° C. und 760,5 mm Barometerstand, gleich 0,0159495 g N.

Berechnet: 4,87 % Stickstoff.
Gefunden: 5,05 % Stickstoff.

Methoxybenzylidenbenzhydrylamin.

Dies Condensationsprodukt wurde aus dem Anisaldehyd und Benzhydrylamin leicht erhalten

Es bildet Krystalle, die leicht in Alkohol sich lösen und bei 110° – 111° C. schmelzen.

Analyse:

0,251 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 10,6 ccm Stickstoff bei 22° C. und 758,5 mm Barometerstand; entsprechend 0,01198383 g N.

Berechnet: 4,65 % Stickstoff.
Gefunden: 4,77 % Stickstoff.

Cinnamylidenbenzhydrylamin.

$$C_6H_5—CH = CH—CH = N—CH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Zimmtaldehyd und Benzhydrylamin, in der Kälte zusammengebracht, treten bald mit einander in chemische Aktion unter Bildung dieses Condensationsproduktes.

Die Krystalle sind schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig und besitzen eine röthlich weisse Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 128° C.

Analyse:

0,2265 g Substanz ergaben nach der Verbrennung 10 ccm Stickstoff bei 22° C. und 758 mm Barometerstand.

Gefunden: 4,97 % Stickstoff.
Berechnet: 4,71 % Stickstoff.

Dibromcinnamylidenbenzhydrylamin.

$$C_6H_5—CHBr—CHBr—CH = N—CH\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

Die aus Zimmtaldehyd und Benzhydrylamin resultirende Verbindung wurde in heissem Eisessig gelöst und so lange Brom hinzugefügt, als letzteres noch aufgenommen wurde. Nach dem Erkalten schied

sich die Dibromverbindung in schwachgelblichen Krystallen aus, die bei erhöhter Temperatur, etwa 170°—180° C., sich gleichzeitig unter starker Bräunung zersetzten. Beim Erhitzen im Glasröhrchen scheidet sich ein gelblichweisser Beschlag an den kälteren Stellen ab.

Brombestimmung:

Verbrauchte Substanz: 0,193 g.
Gefundene Menge AgBr: 0,157 g
entsprechend: 0,06723 g Brom.
Berechnet: 35,01 % Brom.
Gefunden: 34,81 % Brom.

Die Resultate vorliegender Arbeit lassen sich kurz dahin zusammenfassen:

I. Thionylchlorid bildet mit den Tolubenzylaminen zunächst Thionyltolubenzylamine, die erst beim Erhitzen Aldehyde liefern.

II. Mit denjenigen Homologen des Benzylamins, bei welchen das Phenyl durch mehr als ein Kohlenstoffatom mit der Amidogruppe verbunden ist, bildet das Thionylchlorid glatt Thionylamine, die keine Aldehyde liefern.

III. Mit denjenigen substituirten Benzylaminen, bei denen in der CH_2-Gruppe ein Wasserstoffatom durch CH_3 oder C_6H_5 ersetzt ist, bildet Thionylchlorid Thionylamine, aus denen erst bei relativ hoher Temperatur Ketone entstehen.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Mit Freuden komme ich der angenehmen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer für das bei meiner Arbeit mir bewiesene Wohlwollen und Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.